

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-171603

(43)Date of publication of application : 18.06.1992

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08F 2/58
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 02-295498

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1990

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI

(54) ION CONDUCTIVE VISCOUS-ELASTIC BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve workability as well as reduce the internal impedance of element by manufacturing an ion conductive viscous-resilient body through electrolyzing a viscous-elastic body with a structure including nonaqueous electrolyte in a high molecular polymer in nonaqueous electrolyte in which polymer compound is mixed.

CONSTITUTION: A viscous-elastic body with a structure including nonaqueous electrolyte in high molecular polymer is electrolyzed in nonaqueous electrolyte in which polymer compound is mixed. Namely, the polymer compound is that includes in its molecules those except carbons such as oxygen, nitrogen, sulfur atoms and the like, and such polymer compound is solved in a nonaqueous electrolyte to have solid electrolyte. In the solid electrolyte, the atoms except carbons facilitate the ionization of electrolytic salt and improve the ion transmission as well as the strength of the solid electrolyte. It is thus possible to facilitate workability and reduce the internal resistance of element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-171603

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 B 1/06
C 08 F 2/58
H 01 M 6/18
10/40

識別記号

MDY A
E
B

庁内整理番号

7244-5G
8215-4J
8222-4K
8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 イオン伝導性粘弾性体

⑯ 特 願 平2-295498

⑰ 出 願 平2(1990)11月2日

⑱ 発 明 者 加 幡 利 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 大 澤 利 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン伝導性粘弾性体

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子量重合体中に非水電解液を含有する構造の粘弾性体であって、該粘弾性体が重合性化合物を混合した非水電解液中で電解により製造されることを特徴とするイオン伝導性粘弾性体。

(2) 非水電解液の含有率が高分子量重合体に対して200重量%以上である請求項(1)記載のイオン伝導性粘弾性体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電池等に有用なイオン伝導体に関する。

〔従来の技術〕

電気化学反応を利用した電気化学素子の固体化(固形化)が強く望まれている。従来より電気化学素子は電解液を使用しているため、電解

液の漏れ、溶媒の揮発による容器内の乾燥があるばかりでなく、容器内では電解液のかたよりにより隔膜が部分的に乾燥状態になり、このことが内部インピーダンスの上昇あるいは内部短絡の原因になる。これらの欠点を解決するための方法として高分子固体電解質を用いることが提案されている。その具体的例として、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖を含有するマトリックスポリマーと無機塩の固溶体が挙げられるが、このものは完全固体であり、加工性にも優れるものの、そのイオン伝導度は室温で 10^{-5} S/cmと通常の非水電解液に比べて3桁ほど低い。この低い伝導度を改良する方法として、高分子固体電解質の薄膜化も提案されているが、ミクロンオーダーの薄膜を電池内部の電界が均一になるようにコントロールすることは難しくかつ信頼性も低い。

高分子固体電解質のイオン伝導度を向上させるために、高分子に有機電解液を溶解させて半固形状のものにする方法(特開昭54-104541号

公報)や、電解質を加えた液状モノマーを重合反応させて電解質を含む架橋重合体とする方法(特開昭63-94501号公報)が提案されている。しかし、前者の方法で得られる固体電解質はその固体強度が十分でないという問題を含み、また、後者の方法で得られる固体電解質は、十分な固体強度を有するものの、イオン伝導度の点で未だ不満足であるという問題を含んでいる。

また、これらの固体電解質を得るための重合反応としては熱重合反応あるいは光重合反応を用いるのが一般的であるが、熱重合反応では、加熱を行うため、素子の構成要素の劣化が問題となる。光重合反応では活性光の照射が必要となるため素子の構成要素を実装後、固体電解質と構成要素を複合化することができず、構成要素と固体電解質を複合後、実装する必要がある。そのため、寸法精度、接触抵抗の点で問題が生じる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は従来の高分子を基材とする固体電解

質に見られる前記問題点を解決し、イオン伝導度及び均一性にすぐれるとともに、各種素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子を基材とする固体電解質を提供することをその目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、重合性化合物を混合した非水電解液中で電解を行うことによりイオン伝導度が高く、素子の構成要素との密着性が良好なイオン伝導性粘弾性体が見出され、本発明に至った。すなわち本発明は、高分子量重合体中に非水電解液を含有する構造の粘弾性体であって、該粘弾性体が重合性化合物を混合した非水電解液中で電解により製造されることを特徴とするイオン伝導性粘弾性体である。

本発明のイオン伝導性粘弾性体においては非水電解液の高分子量重合体に対する含有率が200重量%以上とすることができる。

本発明のイオン伝導性粘弾性体は電解により

得られるため、素子の加熱等による変質、劣化がなく、また密封系においても製造可能であるため、実装後に各要素との複合が容易に、かつ完全に行うことができ、素子の内部インピーダンスを大幅に低減することが可能で、実装時の作業性も飛躍的に向上する。

本発明で用いる重合性化合物は、その分子内に炭素原子、窒素原子、イオウ原子等の炭素以外の原子を含むものである。これらの原子を含有する重合性化合物を非水電解液に溶解させ、電解を行い得られる固体電解質(粘弾性体)においては、その炭素以外の原子は電解質塩のイオン化を促進させ、固体電解質のイオン伝導性、強度を向上させる働きもあると考えられる。

また、本発明で用いる重合性化合物の種類は、特に制約されないが、アクリレート、ポリエン/ポリチオール及び架橋性マクロマー(有機シラン、ポリイソチアナフテン等)による重合反応が挙げられるが、好ましくはアクリレート、ポリエン/ポリチオールによる反応である。

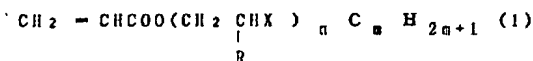
重合性化合物としては(メタ)アクリレートや、ポリエンとポリチオールとの組合せ等が好ましい。(メタ)アクリレートとしては単官能、多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。単官能アクリレートとしてはアルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等]、脂環式(メタ)アクリレート[テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等]、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等]、ヒドロキシポリオキシアルキレン(オキシアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等]及びアルコキシ(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノ

キシエチルアクリレート等]があげられる。多官能(メタ)アクリレートの例としては3官能以上のモノマー、プレポリマー(トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベタエリスリトール(トル)ペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等)が好ましい。単官能(メタ)アクリレートに多官能(メタ)アクリレートを混合して使用しても良い。(メタ)アクリレートのうち好ましいものは単官能(メタ)アクリレートのアルキル(メタ)アクリレート、脂環式(メタ)アクリレート及びアルコキシ(メタ)アクリレートである。(メタ)アクリレートによる重合反応においては特に単官能(メタ)アクリレートが好ましく、次式で示されるアルコキシポリオキシアリキレン(メタ)アクリレートの電解による固体化は電池用固体電解質を製作する上で優れたものである。

— 7 —

ポリエンとしては、(ポリ)アリルエーテル化合物、(ポリ)アリルエステル化合物が挙げられる。(ポリ)アリルエーテル化合物の例としては、置換、末置換のアリルアルコールにエポキシ化合物[エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、エビハロヒドリン、アリルグリシジルエーテル等]を付加した化合物が挙げられる。このうち好ましいものは置換、末置換のアリルアルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドを付加した化合物である。(ポリ)アリルエステル化合物としてはアリルアルコール又は上記の(ポリ)アリルエーテル化合物とカルボン酸との反応生成物が挙げられる。カルボン酸の例としては脂肪族、脂環式及び芳香族の、飽和及び不飽和の、モノ及びポリカルボン酸、[酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸等のモノカルボン酸(炭素数1-20);アジピン酸、フタル

— 9 —



R: Hまたは $\text{C}_l \text{H}_{2l+1}$ (lは1~3の整数)

n: 2以上の整数、特に好ましくは2~5の整数

m: 1以上の整数、特に好ましくは1~3の整数

X: O、N、Sから選ばれる元素、特に好ましくはOである。

(メタ)アクリレート系モノマーの添加量は電解液に対して50%以下、好ましくは10~40%、さらに好ましくは20~30%がよい。ポリエン/ポリチオール反応は基本的には次式の通りである。



(前記式中、R及びR'はアルキル基等の有機基である)

— 8 —

酸などのジカルボン酸等]が挙げられる。このうち好ましいものは(ポリ)アリルエーテル化合物とポリカルボン酸の反応生成物である。

ポリチオールとしては液状ポリサルファイド、脂肪族、脂環式及び芳香族(ポリ)チオール化合物、メルカプトカルボン酸エステルがあげられる。液状ポリサルファイドとしてはチオコールLPシリーズ(東レチオコール㈱)があげられる。このうち好ましいものは平均分子量が400以下のものである。脂肪族、脂環式及び芳香族(ポリ)チオール化合物の例としてはメタン(ジ)チオール、エタン(ジ)チオールが挙げられる。メルカプトカルボン酸エステルとしてはメルカプトカルボン酸と多価アルコールのエステル化反応又はメルカプトカルボン酸アルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応により得られる化合物が挙げられる。メルカプトカルボン酸の例としては2-メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸が挙げられる。多価アルコールの例としてはエチレングリコー

— 10 —

ル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ショ糖及びこれらのアルキレンオキサイド付加物（エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）が挙げられる。多価アルコールとして好ましいものは3価以上の多価アルコールでアルキレンオキサイド付加物を含まないものである。メルカプトカルボン酸アルキルエステルの例としては2-メルカプト酢酸エチルエステル、3-メルカプトプロピオン酸メチルエステル等が挙げられる。ポリチオールのうちで好ましいものは液状ポリサルファイド及びメルカプトカルボン酸エステルである。

本発明固体電解質は、上述したように、重合性化合物を混合させた非水電解液を電解させることにより得られる。電解の電流は $0.05\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$ の交流をかけることが好ましい。

このようにして得られる固体電解質は電極上に製造されるため、電解電極を素子の電極とすれば電極上への固体電解質の複合が容易に行うことができ、電極と固体電解質との接触抵抗は

— 1 1 —

最重合体に対し、通常、200重量%以上、好ましくは250～1000重量%である。200重量%未満ではイオン伝導度が低く、1000重量%を超えると固形化が困難になる。

本発明の所定の固体電解質を得るためには電解質塩濃度と重合性化合物量との適切な配合が必要であり両者の間には密接な関係がある。特に(1)式のアクリレートを用いた固体化においては、塩濃度が1.0モル/lでは固体化のための重合性化合物濃度は30～50%程度必要となり、3モル/l以上の高濃度では10～20%程度の添加量で十分な特性を有する固体電解質が作製できる。

また、本発明の非水電解液には、非水電解液の表面張力を下げて、隔膜あるいは活物質への浸透を向上させる浸漬助剤を添加することが好ましい。このような浸漬助剤としては、シリコンオイル、シリコン-アルキレンオキサイド付加物等のシリコン誘導体；ポリプロピレンオキシド誘導体；パーフルオロアルキルスルホン酸

— 1 3 —

非常に小さくなる。

非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタンの他、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等のグリム類が挙げられる。これらのうちグリム類とプロピレンカーボネート及び/又はγ-ブチロラクトンとの組み合わせがイオン伝導度、電解質塩の溶解性の点で特に好ましい。

非水電解液中の電解質塩の濃度は非水溶媒1000重量部に対し、通常1～7モル、好ましくは2～5モルの割合である。1モル未満では十分な固体強度を有する固体電解液が得られない。また、7モルを超えると無機塩の溶解が難しくなる。電解液はマトリックスを形成する高分子

— 1 2 —

塩；パーフルオロアルキルカルボン酸塩；パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル等のフッ素誘導体が挙げられる。これらのうち好ましいものはシリコン誘導体及びフッ素誘導体である。この浸漬助剤は、固体電解質中、通常、0.1～10重量%、好ましくは、0.5～5重量%である。この範囲外では経済的な浸漬効果が得られない。

【実施例】

実施例 1

プロピレンカーボネート及び1,2-ジメトキシエタンを各々体積比7：3の割合で混合した非水溶媒1000部に3モルのLiBF₄を溶解せしめた電解液を80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを20%混合せしめた。これを二枚のLiホイルからなるセル中で1mA/cm²で1時間電解を行った。さらに正、負極を交換して1mA/cm²で1時間電解を行った。この操作を3回繰り返したところLiホイル上に固体電解質が

— 1 4 —

形成された。

実施例 2

γ-ブチロラクトン及び1,2-ジメトキシエタンを各々体積比6:4の割合で混合した非水溶液1000部に3モルのLiBF₄を溶解せしめた電解液を70%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを30%混合せしめた。実施例1と同様にして電解を行ったところ、Liホイル上に固体電解質が形成された。

実施例 3

実施例1において、二枚の面積1cm²のLiホイル間にポリプロピレン製微多孔質セパレータ(厚さ50μm)を配した状態で、電解を行い、Liホイル間に固体電解質(セパレータ層)を形成した。このときのLi/Li間の電気抵抗は1.0Ωであった。

実施例 4

実施例2における混合溶液を用いる以外は実施例3と同様にして電解を行った。このときのLi/Li間の電気抵抗は1.8Ωであった。

— 15 —

比較例 1

分子量3000のポリエチレンオキシドトリオール100部、ジブチル錫ジラウレート0.06部、トリレン-2,4-ジイソシアネート8.5部、5.4部のLiBF₄をメチルエチルケトン100部に溶解したものを調製した。

Li上に上記溶液を含浸させた実施例3のセパレータを積層し、80℃で加熱することにより、Li/固体電解質(セパレータ層)を形成した。これにLiをはり合わせ、Li/Li間の抵抗を測定したところ、900Ωであった。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、活物質を変質させることなく、密封系で固体電解質層を設けることができるため、実装後の固体電解質の形成が可能で、作業性もよく、また、素子の内部抵抗を大幅に低減することができる。

— 16 —